

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000012043 A**

(43) Date of publication of application: **14.01.00**

(51) Int. Cl.

H01M 4/92

H01M 8/02

H01M 8/10

(21) Application number: **11117327**

(22) Date of filing: **23.04.99**

(30) Priority: **23.04.98 JP 10129510**

(71) Applicant: **NE CHEMCAT CORP**

(72) Inventor: **ITO MASARU
SATO JUNJI**

(54) **ELECTRODE CATALYST FOR SOLID
HIGH-POLYMER ELECTROLYTE- TYPE FUEL
CELL, AND ELECTRODE, ELECTROLYTE
FILM/ELECTRODE JUNCTION BODY AND SOLID
HIGH-POLYMER ELECTROLYTE-TYPE FUEL
CELL USING THE CATALYST**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode catalyst having superior poison resistance with respect to carbon monoxide by causing conductive carbon to carry a cubic solid solution alloy of platinum and ruthenium, and hexagonal ruthenium which has a specified crystal element grain size.

SOLUTION: In order to improve the dispersed state

of a metal on a carrier, to enlarge the specific surface area of the metal, and thereby to enhance activity per catalyst weight, the crystal grain element size of both a cubic solid solution alloy of platinum and ruthenium, and hexagonal ruthenium, when measured by powder-method X-ray diffraction, is set preferably 10 to 100 angstroms, and more preferably, 10 to 80 angstroms. Moreover preferably, the total amount of platinum and ruthenium carried by a conductive carbon carrier is set 10 to 80 wt %, and more preferably, 20 to 60%. As the conductive carbon, a carbon powder, such as carbon black, acetylene black, and graphite is used, and its specific surface area is desirably 100 to 1,300 m²/g.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許公開番号
特開2000-12043
(P2000-12043A)
(43) 公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	H O I M	P	予備 (参考)
H O I M	4/92	4/92	8/02	8/10	

(21) 出願番号	特開平11-117327	(71) 出願人	000228188
(22) 出願日	平成11年4月23日 (1999.4.23)	エヌ・イー・ケムキヤット株式会社	東京都港区浜松町2丁目4番1号
(31) 優先権主張番号	特開平10-128510	(72) 発明者	伊藤 寛
(32) 優先日	平成10年4月23日 (1998.4.23)	佐藤 清二	千葉県市川市南大野2-4 B507
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	千葉県浦安市明海13番地	国海路6-502号
		(74) 代理人	100084308
		伊藤士 増見谷 周彦	

(54) 発明の名称 固体高分子電解質型燃料電池用電極触媒、並びに該触媒を用いた電極、電解質膜-電極接合体および固体高分子電解質型燃料電池

(57) 【要約】
【課題】一般化炭素に対し優れた耐酸腐性を有する固体高分子電解質型燃料電池用電極触媒、並びに該触媒を用いた電極、電解質膜-電極接合体および固体高分子電解質型燃料電池を提供する。
【解決手段】白金とルチニウムとの立方晶固溶体合金および六方晶ルチニウムを増電性カーボンに担持してなる電極触媒、並びに該触媒を用いた電極、電解質膜-電極接合体および前記燃料電池。

【特許請求の範囲】
【請求項1】白金とルチニウムとの立方晶固溶体合金および六方晶ルチニウムを増電性カーボンに担持してなる固体高分子電解質型燃料電池用電極触媒。

【請求項2】粉末法X線回折で測定したとき、立方晶固溶体合金および六方晶ルチニウムの結晶子径が各々10～100オングストロームである請求項1に記載の触媒。

【請求項3】触媒重量に対する白金およびルチニウムの合計担持量が10～80重量%である請求項1または2に記載の電極触媒。

【請求項4】固体高分子電解質型燃料電池のアノード電極用である請求項1、2または3に記載の電極触媒。

【請求項5】酸水処理された増電性多孔質カーボンからなる支持基材の一方の表面に、請求項1、2または3のいずれか1項に記載の電極触媒および高分子電解質粒子を含む触媒層を形成してなる固体高分子電解質型燃料電池用電極。

【請求項6】固体高分子電解質型燃料電池のアノード電極用である請求項5に記載の電極。
【請求項7】固体高分子電解質膜と電極触媒及び高分子電解質粒子を含む触媒層と増電性多孔質支持基材とを有する固体高分子電解質型燃料電池用電解質膜-電極接合体であって、
前記触媒層及び前記支持基材は前記固体高分子電解質膜の両面にこの順で形成されていて、固体高分子電解質膜の一方の側にある一組の触媒層及び支持基材はアノード・

アノード反応 (水素の場合)
H₂ → 2H⁺ + 2e⁻
カソード反応 (水素の場合)
1/2 O₂ + 2H⁺ + 2e⁻ → H₂O
H₂ + 1/2 O₂ → H₂O

【0003】アノードおよびカソードでは、それぞれの電極反応を加速するために電極触媒が用いられる。従来、電極触媒として、白金単独、白金と、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルチニウム、オスマニウムおよび金の1種以上とを組み合わせたもの、白金とスズ、タンタム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅等の重金属の1種以上とを組み合わせたものを金粉または合金粉末として使用するが、あるいはこれら金粉または合金を増電性カーボン粒子に担持して使用されてきた。

【0004】一般に燃料電池では、アルコール、炭化水素等の燃料を予め改質器で改質して得られる水素富化ガスが使用されている (ガス改質型燃料電池) が、作動 (運転) 温度の低いプロトン導電性電解質型燃料電池の電極では、燃料ガス中の一般化炭素、炭酸ガス等の不純物が電極触媒中の白金を被覆して分極を増大させ、出力が低下する。これを防ぐために、白金をルチニウム、イリジウム、ロジウム等と合金化して使用することが報告されている (D. W. McKee and A. J. Scarpellino, Jr., J. Electrochem. Tech., 6 (1959) p. 101)。また、これらの合金の

*電極を形成し、固体高分子電解質膜の他方の側にある別の一組の触媒層及び支持基材はカソード電極を形成しており、
前記触媒層の少なくとも一つは請求項1、2または3に記載の電極触媒を含有してなる前記前記電解質膜-電極接合体。

【請求項8】請求項7に記載の電解質膜-電極接合体のアノード電極およびカソード電極の各支持基材に、それぞれアノードガス分配板およびカソードガス分配板を配置してなる固体高分子電解質型燃料電池。
【発明の詳細な説明】
【0001】
【発明の属する技術分野】本発明は、一般化炭素に対する優れた耐酸腐性を有する固体高分子電解質型燃料電池用電極触媒、並びに該触媒を用いた固体高分子電解質型燃料電池用電極、固体高分子電解質型燃料電池用電解質膜-電極接合体および固体高分子電解質型燃料電池に関する。

【0002】
【従来の技術】固体高分子電解質型燃料電池は、出力密度が高く、低温で作動し、有害物質を含む排気ガスをほとんど出さないため、従来の内燃機関に代わる輸送手段の駆動力として注目されている。燃料電池は、燃料極 (アノード) に水素やメタノール等の燃料ガスを、酸化剤 (カソード) に空気または酸素ガスを供給し、次式の如く、アノードで燃料をプロトンに酸化し、カソードで酸素を水に還元して発電する。

1/2 O₂ + 2H⁺ + 2e⁻ → H₂O
H₂ + 1/2 O₂ → H₂O

中で、白金とルチニウムとの原子比が1:1付近の白金-ルチニウム合金を増電性カーボン粒子に担持した触媒が高い耐酸腐性を有することが開示されている (特開平6-260207号、特開平9-357233号)。

【0005】一方、アノードに直接、メタノールを供給して発電する直接型メタノール燃料電池では、メタノールの電気化学的酸化に対して、白金とルチニウムとをそれぞれの金属の状態で増電性カーボンに共存担持させた触媒 (国際公報特許WO97/21256) または白金とルチニウムとを白金は金属の状態で、ルチニウムは酸化物の状態で増電性カーボンに共存担持させた触媒 (特開平3-22361号) が、白金とルチニウムとの合金触媒より高い性能を与えることが開示されている。

【0006】
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の白金-ルチニウム二元系アノード触媒の性能は十分ではなく、更なる性能の向上が必要であった。特に、ガス改質型燃料電池のアノード触媒としては、一般化炭素に対する耐酸腐性が低いため、アノード分極が大きいたるという欠点があった。また、直接型メタノール燃料電池のアノード

一ボンプ粉末を撥水性樹脂と共にスラリーまたはペーストとし、これを撥水処理された支持基材の一方の面に塗布して、導電性カーボン粉末と撥水性樹脂とが混合されたカーボン粉末層を形成するか、または予め調製した高分子電解質粒子と混合するか、または予め調製した高分子電解質粒子の溶液と混合してスラリーまたはペーストとし、これら上記のカーボン粉末層上に塗布し、室温で風乾後、60～100℃で乾燥して、電極電極および高分子電解質粒子を含む触媒層を形成する。前記電極電極および高分子電解質粒子を含む触媒層をカーボン粉末層上に形成する別の方法として、前記電極電極を撥水性樹脂と共にスラリーまたはペーストとし、これをカーボン粉末層上に塗布した後、予め調製した高分子電解質粒子の溶液を含浸させるか、または塗布する。次に、この塗布物を室温で風乾後、60～100℃で乾燥する。

【0021】上記の製造方法において、カーボン粉末層を省いて、触媒層を直接、撥水処理された支持基材上に形成させてもよい。この場合は、触媒層に撥水性樹脂を添加するのが好ましい。上記の塗布方法としては、スプレー法、刷過法、ロールコーター法、印刷法等が適用できる。支持基材の厚さは、通常50～400μmであり、好ましくは150～350μmである。カーボン粉末層の厚さは、通常100μm以下であり、好ましくは70μm以下である。触媒層の厚さは、通常5～120μmであり、好ましくは10～70μmである。こうして製造された本発明の電極は、固体高分子電解質型燃料電池のアンロード電極およびカーボン電極、好ましくはアンロード電極として使用することができる。また、本発明の電極をアンロード電極とし、カーボン電極に別の電極、例えば、白金を単独で担持した導電性カーボン触媒を用いた電極を使用することもできる。

【0022】固体高分子電解質型燃料電池用電解質膜-電極接合体
本発明の電解質膜-電極接合体は、固体高分子電解質膜の両面に各々、電極触媒および高分子電解質粒子を含む触媒層と導電性多孔質支持基材とをこの順に被けて構成される。両面の触媒層または一方の触媒層は、本発明の電極に使用される触媒層である。従って、この電解質膜-電極接合体は、固体高分子電解質膜の両面に本発明の前記電極を形成した形態でもよい。固体高分子電解質膜の一方の面に本発明の電極を形成し、他方の面に本発明の電極以外の電極を形成した形態でもよい。ここで使用される固体高分子電解質膜は、通常、側面にスルホン酸基やカルボキシル基等の陽イオン交換基を有する高分子からなる膜である。電解質膜用の高分子の具体例としては、前述した導電性高分子と同様なのが挙げられる。これらの中で、パーフルオロスルホン酸基の膜として市販されているナフイオン112、115、117（デュポン社製）やAcliplexEW900（旭化成社製）が好適に使用される。

【0023】本発明の電解質膜-電極接合体の製造方法には特に制約はなく、従来公知の方法を用いることができる。例えば、固体高分子電解質膜の一方の面にだけ本発明の電極を形成する場合は、本発明の電極の触媒層側を固体高分子電解質膜の表面と重ね合わせ、プレスで圧着して製造される。また固体高分子電解質膜の両面に本発明の電極を形成する場合は、固体高分子電解質膜の両面に各々、本発明の電極を上記のように重ね合わせ、プレスで圧着すればよい。固体高分子電解質膜の一方の面に本発明の電極を形成し、他方の面に本発明の電極以外の電極を形成する場合は、固体高分子電解質膜の一方の表面に上記のように本発明の電極を重ね合わせ、他方の面に同様にならば本発明の電極以外の電極を重ね合わせ、プレスで圧着すればよい。

【0024】本発明の電解質膜-電極接合体の他の製造方法として、例えば固体高分子電解質膜の一方の面または両面に本発明の電極および高分子電解質粒子を含む触媒層を形成し、次に、この触媒層上に撥水処理された支持基材を重ね合わせ、プレスで圧着する方法が挙げられる。必要に応じて、支持基材を重ね合わせる面に予め導電性カーボン粉末と撥水性樹脂とを含むカーボン粉末層を形成しておいてもよい。

【0025】固体高分子電解質膜の一方の面または両面に本発明の触媒と高分子電解質粒子とを含む触媒層を形成させる方法としては、例えば本発明の触媒と高分子電解質粒子とを混合し、必要に応じてさらに造孔材を添加して、スラリーまたはペーストとし、これを固体高分子電解質膜の一方の面または両面に塗布し、室温で風乾後、60～100℃で乾燥する方法が挙げられる。造孔材を用いた場合は、触媒層を形成した後、膜内の造孔材を水等の溶液に溶解させるか、あるいは150～250℃で焼成して分解させることにより、造孔材を除去すればよい。塗布する方法には特に制約はなく、スプレー印刷法、ドクターブレード法、ロールコーター法等を用いることができる。造孔材としては、例えば、炭酸アモニウムやポリビニルアルコール等が使用できる。

【0026】このようにして製造された本発明の電解質膜-電極接合体においては、一方の電極がアンロード電極、他方の電極がカーボン電極となる。固体高分子電解質膜の両面に本発明の電極を形成した電解質膜-電極接合体においても、一方の電極がアンロード電極、他方の電極がカーボン電極となる。固体高分子電解質膜の一方の面に本発明の電極を形成し、他方の面に本発明の電極以外の電極を形成した電解質膜-電極接合体において、接合された本発明の電極以外の電極の機能によつて、接合された本発明の電極はアンロード電極またはカーボン電極として使用することができる。この場合、例えば白金を単独で担持した導電性カーボン触媒を用いた電極をカーボン電極とし、本発明の電極をアンロード電極として使用するのが好ましい。

【0027】固体高分子電解質型燃料電池
本発明の固体高分子電解質型燃料電池は、本発明の前記電解質膜-電極接合体のアンロード電極およびカーボン電極の各ガス拡散層（支持基材）に、それぞれ、集電板を兼ねたアンロードガス分配板およびカーボンガス分配板を配置して構成される。ガス分配板としては、従来この種の燃料電池に使用されているものでよく、例えばガス不透過性の炭素質カーボン板の片面の所望部分に、所望深さのガス分配用の溝を形成し、その周囲にガスシールのためのガスケット部を設けた集電板を兼ねたものが使用できる。ガスケット部のガスケットとしては、フッ素樹脂のバッキング、例えばポリテトラフルオロエチレン製のシートやフッ化ビニリデン/6フッ化プロピレン共重合体のオリング等が使用できる。

【0028】本発明の燃料電池（車電池）を構築するには、ガス分配板を2枚用意し、各ガス分配板の溝を有する面を、前記電解質膜-電極接合体のアンロードおよびカーボンの各々のガス拡散層に接するように重ね合わせ、さらに、両側のガス分配板を、ガス供給用口およびガス排出用口を設けた金属板、例えばステンレス板で挟み、固定すればよい。また、ガス不透過性の密着な炭素材料からなるセパレーターバイポーラー板の両面に反応ガス流路（一方にはアンロードガスを通さず、他方にはカーボンガスを通さず）を設けて、隣接する車電池を直列に接続して燃料電池を構成することができる。更に、セパレーターの中に冷却管を数個並列に埋設し、電池反応に伴う反応熱を除去すると共に、熱回収を図ることもできる。本発明の燃料電池を運転するには、アンロードおよびカーボンの各電極のガス供給口に加熱水蒸気を通して、電解質膜を加温しながら、カーボンに空気を、炭化水素等を、またアンロードに改質ガス（アルコール、炭化水素等の燃料）を改質して得られた水素富化ガス）を供給すればよい。

【0029】本発明の燃料電池は、電極触媒の一般炭素に対する高比表面積が優れているので、高い直流起電力を維持できるといふ特徴を有する。例えば従来の電極触媒をアンロード電極に使用した固体高分子電解質型燃料電池では、カーボン電極に空気を、また白金は白金を単独で担持した導電性カーボンの電極触媒を用いたアンロード電極に一般炭素を含まない水素ガスを供給すると、50.0～100.0mA/cm²の電流密度で0.5～0.6Vという高い端子電圧が得られる。しかし、水素ガス中に数ppmの濃度の一般炭素が存在すると、電流密度が例えば50.0mA/cm²に対しては、端子電圧が1.00mV以上低下する。これに対して、本発明の電極触媒をアンロード電極に使用した固体高分子電解質型燃料電池では、改質ガス中の一般炭素濃度が数十ppm、時には100ppmを超えても端子電圧の低下は数十mVに留まり、高い出力密度が維持される。

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例において、「％」は特に所りのない限り「重量％」を示す。

実施例1

(1) P1担持カーボン粉末の調製
BET比表面積250m²/gのアセチレンブラック（電化学工業社製C-250）50gを脱イオン水1L（リットル）に投入してスラリーとした。次に、これに米粉を10.0mL（ミリリットル）を加え、攪拌しながら加熱し、95℃で1時間攪拌した。冷却後、濾過し、残渣を脱イオン水により洗浄後の水のpHが7になるまで洗浄した。このカーボンを脱イオン水2Lに投入してスラリーとし、これに米粉4.1mLを加え、攪拌しながらP13.3gを含む水酸化白金のアンミン水溶液5.0mLを1時間に亘って滴下した。次に、このスラリー液を加熱し、95℃で99％乾燥し、4mLの脱イオン水溶液3.30mLを30分間に亘って滴下した。その後、スラリー液を室温まで冷却し、濾過した後、残渣を脱イオン水で洗浄した。得られたカーボンを真空乾燥機で95℃で16時間乾燥した後、窒素雰囲気中で粉砕し、4.0％P1担持カーボン粉末を得た。

【0031】(2) P1担持カーボン触媒の調製

(1) で得た4.0％P1担持カーボン粉末8.3gを脱イオン水2.7Lに投入してスラリーとした。スラリーを攪拌しながら、Ru17gを含む塩化ルニウム（脱イオン水溶液3.40mLを15分間に亘って滴下した。次に、このスラリー液に2.5％炭酸水素ナトリウム水溶液を1時間に亘って滴下し、液のpHを7に調整した後、50℃に加熱し、この温度で30分間保持した。次に、これに脱ヒドロジン12.6gを含む脱イオン水溶液50.0mLを30分間に亘って滴下した。その後、液を室温まで冷却し、濾過した後、残渣を脱イオン水で洗浄した。得られたカーボンを真空乾燥機で95℃で16時間乾燥した後、窒素雰囲気中で粉砕し、次に、10容積分水素（純度99.99％）気流中、850℃で1時間加熱し、3.3％P1-17％Ru担持カーボン触媒（A-1）を得た。この触媒をXRDで測定したところ、2θ＝39.8°に本合金の（111）回折ピークが、2θ＝43.95°に六方晶Ruの（101）回折ピークがあり、前者の回折ピークと後者の回折ピークとのピーク強度比は2:1であった。本合金および六方晶Ruの結晶子径は、それぞれ5.0nmと0.4nm、8.5nmと0.4nmとであった。また、この触媒をX線光電子分光法で測定したところ、Ru3d5/2のピークが280eV付近に出現し、Ruは金属状態にあると推定された。

【0032】実施例2

(1) P1担持カーボン粉末の調製

11

アセチレンラック50gの代わりに、BET比表面積1300m²/gのケッチェンラック(三菱化学社製、EC-DJ600)67gを用いた以外は実施例1の(1)と同様に33%Pt担持カーボン粉末を得た。

(2) Pt-Ru担持カーボン触媒の調製
40%Pt担持カーボン粉末83gの代わりに前記(1)で得た33%Pt担持カーボン粉末60gを、またRu17gを含む塩化ルチニウムの代わりにRu40gを含む塩化ルチニウムを用いた以外は実施例1の(2)と同様に25%Pt-35%Ru担持カーボン触媒(A-2)を得た。

[0033] この触媒をXRDで測定したところ、図1に示すように、 $2\theta=38\sim44^\circ$ に多価ピークが存在するという結果が得られた。これはピーク分離の手法により、 $2\theta=38.32^\circ$ に六方晶Ruの(110)回折ピークが、 $2\theta=39.94^\circ$ に本合金の(111)回折ピークが、 $2\theta=42.10^\circ$ に六方晶Ruの(002)回折ピークが、また $2\theta=43.94^\circ$ に六方晶Ruの(101)回折ピークがあると分析された。 $2\theta=39.94^\circ$ の本合金の(111)回折ピークと $2\theta=43.94^\circ$ の六方晶Ruの(101)回折ピークとのピーク強度比は1:2.5であった。本合金および六方晶Ruの結晶子径は、それぞれ46オングストロム、72オングストロムであった。

[0034] 実施例3

(1) Pt担持カーボン粉末の調製
カーボンラック(Cabo社製、Vulcan-XC-72R)を真空熱処理し、BET比表面積120m²/gの部分グラフト化カーボンラックを得た。次に、アセチレンラック50gの代わりに部分グラフト化カーボンラック70.2gを、またPt33gを含む水酸化白金アンミン水溶液の代わりにPt19.8gを含む水酸化白金アンミン水溶液を用いた以外は実施例1の(1)と同様に22%Pt担持カーボン粉末を得た。

(2) Pt-Ru担持カーボン触媒の調製

40%Pt担持カーボン粉末83gの代わりに前記(1)で得た22%Pt担持カーボン粉末90gを、またRu17gを含む塩化ルチニウムの代わりにRu10gを含む塩化ルチニウムを用いた以外は実施例1の(2)と同様に20%Pt-10%Ru担持カーボン触媒(A-3)を得た。この触媒をXRDで測定したところ、 $2\theta=39.93^\circ$ に本合金の(111)回折ピークが、また $2\theta=43.95^\circ$ に六方晶Ruの(101)回折ピークがあり、前者の回折ピークと後者の回折ピークとのピーク強度比は3:1であった。本合金および六方晶Ruの結晶子径は、それぞれ45オングストロム、83オングストロムであった。

[0035] 実施例4

12

(1) Pt担持カーボン粉末の調製

アセチレンラック50gの代わりに、BET比表面積850m²/gのカーボンラック(三菱化学社製、CE-850)60gを、またPt33gを含む水酸化白金アンミン水溶液の代わりにPt20gを含む水酸化白金アンミン水溶液を用いた以外は実施例1の(1)と同様に25%Pt担持カーボン粉末を得た。

(2) Pt-Ru担持カーボン触媒の調製

40%Pt担持カーボン粉末83gの代わりに前記(1)で得た25%Pt担持カーボン粉末80gを、またRu17gを含む塩化ルチニウムの代わりにRu20gを含む塩化ルチニウムを用いた以外は実施例1の(2)と同様に20%Pt-20%Ru担持カーボン触媒(A-4)を得た。この触媒をXRDで測定したところ、 $2\theta=40.02^\circ$ に本合金の(111)回折ピークが、また $2\theta=43.96^\circ$ に六方晶Ruの(101)回折ピークがあり、前者の回折ピークと後者の回折ピークとのピーク強度比は1:1.5であった。本合金および六方晶Ruの結晶子径は、それぞれ31オングストロム、79オングストロムであった。

[0036] 比較例1

実施例1の(1)で得られた40%Pt担持カーボン粉末を比較例1の触媒(C-1)とする。

比較例2

D. W. McKee and A. J. Scarpellino, Jr., J. Electrochem. Tech. 6(1969) 101に記載の製法に従って、BET比表面積230m²/gのカーボンラック(Cabo社製、Vulcan-XC-72R)50gを脱イオン水1.5Lに投入してスラリーとした。次に、これに白金33gを含む塩化白金酸(H₂PtCl₆)水溶液330mLおよびRu17gを含む塩化ルチニウム水溶液170mLを添加した。次いで、ロータリーエバポレーターを用いて、このスラリーを80~95℃に加熱して真空吸引し、濃縮乾燥させた。得られたケーキを粉碎し、100% (容積%) 水素気流中、125℃で3時間還元し、33%Pt-17%Ru担持カーボン触媒(C-2)を得た。この触媒をXRDで測定したところ、 $2\theta=39.8^\circ$ にPt-Ru合金の幅広い(111)回折ピークを示した。また、この合金の結晶子径は27オングストロムであった。 $2\theta=44^\circ$ および $2\theta=69^\circ$ 付近には六方晶Ruに由来するピークは検知されなかった。

[0037] 比較例3
特開平3-22361号に記載の製法に従って、Pt3.3gを含む塩化白金酸水溶液1Lに亜硫酸水素ナトリウム33gを投入した後、30%過酸化水素水溶液500mLを加えた。次いで、これに水酸化ナトリウム水溶液を添加して液のpHを6に調整した。このコロイド液を超音波で攪拌しながら、Ru1.7gを含む塩化ルチニウム水溶液200mLを滴下した。次に、これに

13

実施例1の(1)で用いたのと同じアセチレンラック5.0gを添加した後、16時間攪拌してスラリーとした。スラリーを濾過し、得られたケーキを水洗、乾燥、粉砕し、窒素気流中、300℃で1時間熱処理し、33%Pt-17%Ru担持カーボン触媒(C-3)を得た。この触媒をXRDで測定したところ、 $2\theta=39.5^\circ$ にPt-Ru合金の幅広い(111)回折ピークが認められた。このことから、PtおよびRuは、均と合金化せず、Ptは単独で存在していると推定された。Ruは、金属Ruとしても、あるいはRuO₂としても検知されなかった。Ptの結晶子径は20オングストロムであった。X線光電子分光法によると、Ru3d5/2ピークが281~283eV付近に出現することから、RuはRuO₂~RuO₃の非晶質酸化物として存在すると推定された。

[0038] 実施例5

テフロ30-J(三井フルオロケミカル製)30gを脱イオン水360mLで希釈した5%テフロ分散液に、0.18×6.0×6.0mmのカーボンペーパー(東理製TGP-H-060)を浸し、濾過し、吸引し、乾燥した後350℃で30分焼成して、テフロを5%含有する炭水処理されたカーボンペーパーを得た。実施例1の触媒(A-1)57.6mg(触媒中のPt+Ru重量:28.8mg)、5%テフロ分散液0.49gおよび脱イオン水30mLを混合し、これを超音波分散機で分散して均一なスラリーとした。ハンズスレーパーを用いて、このスラリーを窒素ガスと共に、前記攪水処理されたカーボンペーパーの一方の面全体に塗布した。次に、これを室温で乾燥し、280℃で30分焼成して、触媒とテフロとからなる触媒層を得た。5%ナリオン溶液(アルドリッチ社製)1.0mLを脱イオン水0.7mLで希釈した液を注射器を用いて、前記触媒層の全面に塗布した後、室温で1時間乾燥し、次いで、80℃で1時間乾燥して、Pt+Ru:0.8mg/cm²、高分子電解質:0.7mg/cm²および脱水性油脂:0.7mg/cm²の触媒層を有する電極(AE-1)を得た。

[0039] 実施例6~8、比較例4~6

実施例の触媒(AE-2)~(AE-4)および比較例の触媒(C-1)~(C-3)を用い、上記実施例5と同様に、それぞれ電極(AE-2)~(AE-4)および(C-1)~(C-3)を得た。

実施例9

実施例5で得られた電極(AE-1)の触媒層に、0.

14

1×80×80mmのプロトン交換膜処理されたパーフルオロスルホン重合体膜(デュポン社製ナリオン112)を重ね、さらにこの重合体膜に電極(CE-1)を、電極の触媒層が重合体膜に接するように重ねた。次に、ホットプレスを用いて、温度30℃、圧力0.0kg/cm²で10分間加熱、加圧し、電極(AE-1)をアノード、電極(CE-1)をカソードとする電解質膜-電極重合体(MAE-1)を得た。

実施例10~12、比較例7~9

電極(AE-2)~(AE-4)および(CE-1)~(CE-3)をそれぞれアノードとする以外は、実施例9と同様に、それぞれ電解質膜-電極重合体(MAE-2)~(MAE-4)および(MCE-1)~(MCE-3)を得た。

[0040] 性能評価例

微密質カーボン板の片面の60×60mmの正方形の部分に、ピッチ2mmのガス分配用の溝を形成し、その周囲にフッ化ビニリデン/6フッ化プロピレン重合体(デュポン社製バイトン)製のOリングをはめ合わせて集電板を兼ねたガス分配板を2枚準備した。これらのガス分配板の溝を形成した部分を、先に作製した電解質膜-電極重合体(MAE-1)のアノードおよびカソードの各々のガス分配板に接するようにはめ合わせ、さらに、両側のガス分配板を、ガス供給用口およびガス排出用口を設けたステンレス板で挟み、ステンレス板の端部裏面所をボルトで均一に締め付けて、有効電極面積36cm²を有する固体高分子電解質型燃料電池の単電池を作製した。この単電池を70℃に加熱し、単電池のアノードおよびカソードの各電極のガス供給口に、80℃に加熱したバブリング式加温器により加熱水蒸気を供給しながら、加温器を通してアノードに水素ガスを120mL/分で、またカソードに酸素ガスを120mL/分で供給した。この時の電流密度5.00mA/cm²の定常状態における端子電圧(V1)は605mVであった。[0041] 次に、水素ガスの代わりに、水素ガスに30ppm濃度の一酸化炭素を混合したガスを5時間供給した。この時の電流密度5.00mA/cm²における端子電圧(V2)は532mVであった。その差V1-V2から、30ppm濃度の一酸化炭素による分極は73mVであった。電解質膜-電極重合体としてMAE-1の代わりに、(MAE-2)~(MAE-4)および(MCE-1)~(MCE-3)を用いた以外は上記と同様に分極を測定した。結果を表1に示す。

[表1]
[0042]

15

アノード触媒	電池内の接合体	分極(mV)
A-1(本合金:Ru=2:1)	MAE-1	73
A-2(本合金:Ru=1:2.5)	MAE-2	62
A-3(本合金:Ru=3:1)	MAE-3	81
A-4(本合金:Ru=1:1.5)	MAE-4	77
C-1(Pt:単相)	MCE-1	400
C-2(Pt-Ru合金触媒)	MCE-2	125
C-3(Pt+非晶質RuO ₂)	MCE-3	137

16

(注) 実施例(A-1~A-4)の触媒の結晶内は、XRD測定による本合金の回折ピークと六方晶Ruの回折ピークとのピーク強度比を示す。比較例(C-1~C-3)の触媒の結晶内は、相持された金属の状態を示す。表1から、本発明の電極触媒を用いたアノード電極を用いて作製された単電池は、分極が著しく小さく、一酸化炭素に対する優れた耐被毒性を有することを示した。

【0043】

【発明の効果】 本発明の固体高分子電解質型燃料電池用*

【図1】

